

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2003年8月14日 (14.08.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/067932 A1

- (51) 国際特許分類: H05B 33/04, 33/10, 33/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01202
- (22) 国際出願日: 2003年2月5日 (05.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-32346 2002年2月8日 (08.02.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 柏木幹文 (KASHIWAGI,Motofumi) [JP/JP]; 〒100-8323 東京
- 都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 田中公章 (TANAKA,Kimiaki) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内山充 (UCHIYAMA,Mitsuru); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 TS1 須田町ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CII, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: COVER FILM FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE COMPRISING SAME, AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) Abstract: A cover film for an organic electroluminescence device made of a perfluoroolefin decomposed polymer and having an average light transmittance of 70% or more in the wavelength band from 400 to 800 nm, an organic EL device in which at least an electrode layer (anode), a light-emitting material layer, a transparent electrode layer (cathode), and such a cover film are formed in order over a substrate, and a method for manufacturing an organic EL device in which such a cover film is formed by using a material gas mainly composed of perfluoroolefin by plasma CVD.

(57) 要約:

パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる、400～800nmの波長域における光の平均透過率が70%以上である有機EL素子用カバー膜、基板上に少なくとも電極層(陽極)、発光体層、透明電極層(陰極)及び前記カバー膜が順次積層されてなる有機EL素子、並びに該カバー膜を、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、プラズマCVD法により形成させる有機EL素子の製造方法である。

WO 03/067932 A1

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する）用カバー膜、それを用いた有機EL素子及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、パーカーフルオロオレフィンの分解重合物からなる
10 透明性に優れた有機EL素子用カバー膜、このカバー膜を表面に設けて封止されると共に、発光を主として陰極側から取り出す有機EL素子、及びこの有機EL素子を効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

15 電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがある。このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に
20 低くし、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

この有機EL素子の発光体部の構成としては、一般に、透明基板上に順次設けられた透明電極層（陽極）／有機発光体薄膜層（有機発光層）／金属電極層（陰極）の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、正孔注入輸送層を発光層と陽極との

間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

5 Fig. 1は、有機EL素子の1例の原理図であって、有機EL素子は、この図で示すように、一般に透明基板1上に設けられた透明電極層（陽極）2の上に、正孔注入輸送層7、有機発光層8及び電子注入層9からなる有機EL材料層5が積層され、さらにその上に金属電極層（陰極）6が積層された構成を有している。そして、陽極と陰極との間に電流を流すことにより、有機発光層8において発光が生じ、この場合は、透明基板1側から発光が取り出される。
10

ところで、近年、陰極に透明電極層を用い、発光を陰極側から取り出すことが試みられている。これは、発光を陰極側から取り出すことにより、（1）陰極と共に陽極も透明にすれば、全体として透明な発光素子となるので、該発光素子の背景色として任意な色が採用でき、発光時以外もカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改良され、また、背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する、（2）カラーフィルタや色変換層を用いる場合には、発光素子の上にこれらを置くことができるので、これらの層を考慮することなく、素子を製造することができる、などの利点を有するからである。
15

一方、有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり、発光させるためには陽極と陰極との間に高電流を流さなければならない。その結果、発光時において素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合にはこれらの酸素や水分による素子構成材料の酸化が促進されて素子が劣化する。酸化や水による有機EL素子の劣化の代表的なものはダークスポットの発生及びその成長である。ダークスポットとは発光欠陥点のことである。そして、有機EL素子の駆動に伴って当該素子の構成材料の酸化が進むと、既存のダークスポットの成長が起こり、ついには発光面全体にダークスポットが拡がるという好ましくない事態を招来する。
20

このような事態に対処するために、これまで様々な方法が試みられている。例えばガラス製、プラスチック製や金属製の封止缶を、有機EL素子の基板に接着剤により接着し、該封止缶の内部に吸湿効果のある酸化バリウムを含む窒素ガスなどの気体

や、有機EL素子に対する影響の少ない不活性液体を充填することにより、封止層を形成させる方法などが用いられている。

しかしながら、このような封止層において、封止缶内部に気体を充填したものは、環境温度により、該気体の体積が変化し、その結果、封止缶と基板との間に亀裂が入りやすく、封止効果が十分に発揮されないおそれがあるなどの問題があった。また、このような封止缶を用いて封止層を形成する技術においては、封止缶を接着剤を用いて基板上に保持するため、該接着剤が素子内部に進入したり、接着剤よりガスが発生したりすることで有機EL素子の発光機能を損傷するおそれがある上、近年のさらなる小型化や薄型化の要求に対して対応が容易ではないなどの問題を有している。

そこで、封止缶を用いる代わりに、フッ素フィルムなどの防湿性の高い熱融着性プラスチックフィルムで、有機EL素子の発光体部を封止する方法も試みられている。

しかしながら、この方法においては、フッ素フィルムが高価である上、防湿性を有効に発揮させるには、膜厚を厚くする必要があり、その結果、フィルム自体の透明性（光線透過性）が低下し、有機EL素子の発光体の発光能力が十分に発揮されにくくなるなどの欠点があった。

本発明は、このような有機EL素子の封止に関する従来技術が有する欠点を克服し、周囲の酸素や水分による有機EL素子の劣化を抑制して、該素子の発光機能を効果的に発揮させ得ると共に、素子の陰極側からの発光の取出し、及び小型化や薄型化にも対応できる有機EL素子用カバー膜、それを設けた有機EL素子及びこの有機EL素子を効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、有機EL素子の陰極として透明電極層を設け、そしてパーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、特定の放電解離条件下で化学的気相蒸着（CVD）法を施すことにより、有機EL素子の該透明電極層上にパーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れる膜を容易に形成し得ること、そして、この膜は有機EL素子用カバー膜として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる、400～800 nmの波長域における光の平均透過率が70%以上である有機EL素子用カバー膜、

(2) パーフルオロオレフィンがパーフルオロシクロオレフィンである(1)記載の有機EL素子用カバー膜、

5 (3) 基板上に、少なくとも電極層(陽極)、発光体層、透明電極層(陰極)及び(1)又は(2)記載の有機EL素子用カバー膜が順次積層されてなる有機EL素子、

(4) 発光が主として陰極(透明電極層)側から放出される(3)記載の有機EL素子、及び

10 (5) 基板上に少なくとも電極層、発光体層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300 W、ガス圧力30 Pa以下の条件で、化学的気相蒸着(CVD)法により、パーフルオロオレフィンの分解重合物を蒸着してカバー膜を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法、
を提供するものである。

15

図面の簡単な説明

Fig. 1は、有機EL素子の1例の原理図であり、Fig. 2は、本発明の有機EL素子における発光体部の1例の構成を示す部分断面図であり、Fig. 3は、実施例2及び比較例2で用いた有機EL素子用基板の部分断面図である。

20 図中符号は、1は透明基板、1'は基板、2は透明電極層、2'は電極層、3は絶縁膜、4は逆テープ型のレジストパターン層、5、5aは有機EL材料層、6は金属電極層、6'、6'aは透明電極層、7は正孔注入輸送層、8は有機発光層、9は電子注入層、11はガラス板、12はクロム電極層、13は遮光膜、14は逆テープ型樹脂隔壁層である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子用カバー膜は、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなるものであって、400～800 nmの波長域の光(全可視光線)の平均透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上の優れた透明性を有し

ている。したがって、有機EL素子の透明電極層（陰極）上に設けることにより、発光を主として陰極側から効率的に取り出し得ると共に、周囲の酸素や水分による該素子の劣化を抑制し、ダークスポットの発生及びその成長を抑え、発光機能を効果的に発揮させることができる。

5 このカバー膜の製造については、後述の有機EL素子の製造方法において詳細に説明するが、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、特定の放電解離条件下でのCVD法により、有機EL素子の透明電極層（陰極）上に、該カバー膜を形成することができる。

本発明の有機EL素子用カバー膜の厚さとしては特に制限はないが、膜強度の確保、防湿性などの観点から、通常 $0.01\sim10\mu m$ 、好ましくは $0.05\sim8\mu m$ 、より好ましくは $0.1\sim5\mu m$ の範囲で選定される。

次に、本発明の有機EL素子は、基板上に少なくとも電極層（陽極）、発光体層（有機発光層）、透明電極層（陰極）及び前記カバー膜が順次積層された構造を有している。

15 上記基板は、透明、不透明のいずれであってもよいが、通常 $400\sim800nm$ の可視領域の光の透過率が 50% 以上であり、透明性が良好で、かつ平滑な基板が用いられる。このような基板としては、例えばガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミニケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が好ましく挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルファン等を挙げることができる。これらの中で、通常、ガラス板が好ましく用いられる。

本発明の有機EL素子の発光体部は、前記の基板上に形成された陽極、有機EL材料層（正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入層など）及び陰極とからなるものであって、その構成としては、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成を挙げることができる。

次に、発光体部が陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極の構成の

有機EL素子について説明する。

上記陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とする電極が好ましく用いられる。またこの電極物質は必ずしも透明である必要がなく、反射率の高いものであってもよいし、黒色のカーボン層などをコーティングしたものであってもよい。当該電極物質としては、例えば反射率が40%以上であるクロム、モリブデン、タンゲステン、タンタル及びニオブなどの高融点金属又はその合金、あるいは透明導電性材料のITO(インジウムチタンオキシド)、SnO₂、ZnO、In-Zn-Oなどの中から、素子の用途に応じて適宜選択することができる。陰極側から、効率的に発光を取り出す場合には、当該電極物質としては、前記反射率が40%以上の高融点金属が好ましく、また、全体を透明な発光素子とし、背景色に任意な色を採用して、発光時以外にもカラフルなディスプレイとする場合には、当該電極物質として、ITOなどの透明導電性材料を用いるのがよい。この場合は、前記基板としては、透明なものが用いられる。また、コントラストを向上させる場合には、黒色のカーボン層をコーティングした電極物質を用いるのが有利である。

この陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下のものが好ましい。該陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させればよい。陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

有機発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物などが挙げられる。

正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層により注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とすることができます。この正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。この正孔伝達化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドロゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーなどの特定の導電性高分子オリゴマーなどが挙げられる。

電子注入層は、陰極により注入される電子を有機発光層に伝達する機能を有している。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における電子伝達化合物として公知のものを使用することができる。このような電子伝達化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、さらには8-キノリノール又はその誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾー-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)カリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-

キノリノール) ベリリウム、ビス(8-キノリノール) 亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール) 亜鉛、ビス(8-キノリノール) スズ、トリス(7-プロピル-8-キノリノール) アルミニウムなどが挙げられる。

なお、上記有機発光層、正孔注入輸送層及び電子注入層は、それぞれの材料の一種
5 又は二種以上からなる一層で構成されていてもよく、あるいは異なる材料からなる層
を二層以上積層したものであってもよい。

また、上記の正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層は、それらを構成する材
料の薄膜を形成させることにより、作製される。その方法としては、例えばスピンドル
10 コート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法
を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする
結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 50~450°C、真
空度 10^{-5} ~ 10^{-1} Pa、蒸着速度 0.01~50 nm/秒、基板温度 -50~30
0°C、膜厚 5 nm~1 μm の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

15 陰極としては、金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質
とする透明電極層が用いられる。このような透明電極層としては、前記電子注入層に
接している電子注入金属層と非晶質透明導電層とから構成されたものを好ましく挙げ
ることができる。

上記非晶質透明導電層は、非晶質であって、透明性及び導電性を有するものであれ
20 ばよく、特に制限はないが、比抵抗値が $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが好ましい。
また、その材料としては、例えば In-Zn-O 系の酸化物膜を好ましく挙げ
ことができる。その膜厚としては、通常 10 nm~1 μm、特に 50~200 nm の
範囲が好ましい。一方、電子注入金属層は、前記電子注入層を介して、有機発光層に
良好に電子が注入できる金属の層であり、陰極側から、発光を効率的に取り出すため
25 には、400~800 nm の波長域における光の平均透過率が 50% 以上、特に 60% 以上
であることが好ましい。そのためには、該電子注入金属層の膜厚を 0.5~20 nm 程度、
好ましくは 1~20 nm の超薄膜とすることが望ましい。この電子注入金属層としては、仕事関数の小さい (4 eV 以下) 金属、例えば Mg、Mg-Al 合金、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを挙げ
8

当該陰極は、前記電極物質を用い、蒸着やスパッタリングなどにより、まず前記電子注入層上に、電子注入金属層を設けたのち、その上に非晶質透明導電層を積層することにより、作製することができる。また陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。

5 本発明の有機EL素子は、このように基板上に形成された電極層（陽極）、有機EL材料層及び透明電極層（陰極）からなる発光体部上に、前述のパーフルオロオレフインの分解重合物からなる透明カバー膜を形成させたものであって、まず、上記発光体部の製造方法の1例について説明する。

ガラス板などの基板上に、蒸着法やスパッタリング法などの方法でパターニングされた電極層（陽極）を形成したのち、その上に厚さが、通常 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の絶縁膜を、従来公知の方法で設ける。この絶縁膜としては、通常用いられているポリイミド樹脂膜を設けてもよいし、あるいは遮光膜を兼ねる目的で、（1）黒色有機顔料及び／又は赤、青、緑、紫、黄、シアン、マゼンタの中から選ばれる少なくとも2種の有機顔料を混合して擬似黒色化した混色有機顔料からなる有機系顔料と、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラックから選ばれる少なくとも1種の遮光材と、感光性樹脂とを溶剤中に含有させてなる遮光膜形成用レジストや、（2）アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、黒色顔料及び溶剤を含む遮光膜形成用レジストなどを用い、フォトリソグラフィー法により設けてもよい。

20 次いで、このようにして基板上に設けられた絶縁膜を介して、従来公知の方法によりレジストパターン層を形成させる。このレジストパターン層の断面形状としては、矩形型及び逆テーパ型のいずれであってもよい。

断面形状が矩形型のレジストパターン層を形成させる場合、使用するフォトレジストは、非化学增幅型、化学增幅型のいずれであってもよいし、ポジ型、ネガ型のいずれであってもよい。このようなフォトレジストとしては、例えば（1）アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアシド基含有化合物とを必須成分として含む非化学增幅型のポジ型フォトレジスト、（2）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化する樹脂と放射線の照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学增幅型のポジ型フォトレジスト及び（3）アルカリ可溶性樹脂と酸架橋性物質と放射線の

照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学增幅型のネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。一方、断面形状が逆テーパ型のレジストパターン層を形成させる場合、使用的フォトレジストとしては、例えば特許第2989064号記載のもの、具体的には（A）光線による露光によって又は露光と引き続く熱処理によって、架橋する成分、（B）アルカリ可溶性樹脂及び（C）露光する光線を吸収する化合物を少なくとも1種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とするネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。

これらのフォトレジストを用いて、レジストパターン層を設ける方法としては特に制限はなく、従来慣用されているフォトリソグラフィー法によって、断面形状が矩形型又は逆テーパ型のレジストパターン層を形成することができる。このレジストパターン層の厚さは、通常0.5～数 μm 程度である。

次に、このようにして、パターニングされた電極層を有する基板上に、絶縁膜を介してレジストパターン層を形成したのち、まず、真空蒸着法により正孔注入輸送層を設ける。この場合、蒸着条件は使用する化合物（正孔注入輸送層の材料）、目的とする正孔注入輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450°C、真空度 1×10^{-6} ～ 1×10^{-1} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300°C、膜厚5nm～1 μm の範囲で適宜選択することが好ましい。

次いで、この正孔注入輸送層上に有機発光層を真空蒸着法により形成する。この場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入輸送層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は10～40nmの範囲が好ましい。

次に、この有機発光層上に、真空蒸着法により電子注入層を設ける。この場合、蒸着条件は正孔注入輸送層、有機発光層と同様の条件範囲から選択することができる。膜厚は5nm～1 μm の範囲で適宜選択することが好ましい。

そして、最後に、この電子注入層上に、真空蒸着法により、膜厚1～20nm程度の電子注入金属層及びスパッタリング法により膜厚50～200nm程度の非晶質透明導電層を積層することにより、透明電極層（陰極）を作製する。

このようにして、基板上に、電極層（陽極）、有機EL材料層（正孔注入輸送層、

有機発光層、電子注入層) 及び透明電極層(陰極)からなる積層体(発光体部)が形成される。

F i g. 2 は、本発明の有機EL素子における発光体部の1例の構成を示す部分断面図である。すなわち、パターニングされた電極層2'が設けられた基板1'上に、絶縁膜3を介して断面形状が逆テープ型のレジストパターン層(樹脂隔壁層)4が設けられている。そして、このレジストパターン層とレジストパターン層との間に、表面に透明電極層6'を有する有機EL材料層(電極層側から、順次正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層が設けられた構成のもの)5が設けられ、発光体部がレジストパターン層4とは非接触に独立の状態で形成されている。また、レジストパターン層4上も、機能上必要ではないが、製造上の都合から、表面に透明電極層6'aを有する有機EL材料層5aが形成されている。

本発明においては、このようにして基板上に、電極層、有機EL材料層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーカルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300W、ガス圧力30Pa以下の放電解離条件下で、CVD法(以下、プラズマCVD法と称す)により、パーカルオロオレフィンの分解重合物からなるカバー膜を形成し、封止された有機EL素子を作製する。

ここで「パーカルオロオレフィンを主体とする原料ガス(以下、単に「原料ガス」と略すことがある)」とは、原料ガス中の反応性成分(分解及び重合に寄与する成分)が実質的にパーカルオロオレフィンのみからなるガスを意味する。パーカルオロオレフィンとしては、直鎖又は分岐状パーカルオロオレフィンや、パーカルオロシクロオレフィンが挙げられる。また、この原料ガスには、所望によりアルゴン、ヘリウム、キセノンなどの希ガス及びメタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素ガス等の希釈ガスを混入することができるが、蒸着時の温度制御の容易さなどの点で、パーカルオロオレフィンを単独で用いるのが好ましい。

パーカルオロオレフィンの炭素数に格別限定はないが、炭素数が通常3～8、好ましくは4～6、より好ましくは5である。また、パーカルオロオレフィンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、安全性や膜の透明性の観点から、環状のものが好ましい。パーカルオロオレフィンは、1種を単独でまたは2種以上を組合せて用いることができ、特に1種以上のパーカルオロシクロオレフィンを用いるのが好まし

い。

パーカルオロシクロオレフィンと直鎖又は分岐状のパーカルオロオレフィンを併用した場合、直鎖又は分岐状のパーカルオロオレフィンの量が、通常全フルオロオレフィン量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下であると、特に高い防湿効果が得られる。

直鎖又は分岐状パーカルオロオレフィンとしては、例えば、パーカルオロプロペン、パーカルオロブテン、パーカルオロペンテン、パーカルオロー2-メチルブテンなどが挙げられ、パーカルオロシクロオレフィンとしては、例えばパーカルオロシクロプロペン、パーカルオロシクロブテン、パーカルオロシクロペンテン、パーカルオロシクロヘキセン、パーカルオロシクロヘプテン、パーカルオロシクロオクテン、パーカルオロ(1-メチルシクロブテン)、パーカルオロ(3-メチルシクロブテン)、パーカルオロ(1-メチルシクロペンテン)、パーカルオロ(3-メチルシクロペンテン)などが挙げられる。これらの中でも、パーカルオロシクロブテン、パーカルオロシクロペンテンおよびパーカルオロシクロヘキセンなどのパーカルオロシクロオレフィンが好ましく、パーカルオロシクロペンテンが最も好ましい。

プラズマCVD法の手法としては、従来から知られている、例えば特開平9-237783号公報に記載されている手法を探ることができる。本発明においては、この際、400～800nmの波長域における光の平均透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上の透明性に優れた、パーカルオロオレフィンの分解重合物からなるカバー膜を得るために、高周波(RF)出力が10～300W、好ましくは50～250W、ガス圧力が30Pa以下、好ましくは 1×10^{-2} ～30Pa、より好ましくは1～25Pa、さらに好ましくは1～20Paの条件が採用される。

また、CVD時におけるパーカルオロオレフィンの流量としては特に制限はないが、通常標準状態で1～100cm³/min、好ましくは1～50cm³/min、より好ましくは5～30cm³/minの範囲である。流量が多すぎるとガスによる陰極のエッティングが生じる場合があり、逆に流量が少なすぎると生産性に劣る。

このようにして作製されるパーカルオロオレフィンの分解重合物からなるカバー膜の厚さは、前述したように、通常0.01～10μm、好ましくは0.05～8μm、

より好ましくは0.1～5μmの範囲であり、パーフルオロオレフィンの流量及び／又は蒸着時間を変化させることにより、所望の厚さのカバー膜を作製することができる。

このCVDにおける被処理物温度としては特に制限はなく、通常0～500°Cの範囲で選定されるが、パーフルオロオレフィンを用いることで、被処理物温度が100°C以下、好ましくは50°C以下でも成膜できるため、生産効率の向上や、基板へのダメージの抑制に有効である。

プラズマCVDに用いる装置としては、平行平板型CVD装置が一般的であるが、マイクロ波CVD装置、ECR-CVD装置、および高密度プラズマCVD装置（ヘリコン波プラズマ、誘導結合プラズマなど）を用いることができる。

また、原料ガスの解離促進および被処理物の損傷低減を目的として低圧水銀ランプなどによる紫外線照射を行ったり、また、原料ガスの解離促進およびパーフルオロオレフィンのマイグレーション促進のため被処理物および反応空間に超音波を照射することができる。

このようにして、有機EL素子における透明電極層（陰極）上に、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れるカバー膜が形成され、本発明の封止された有機EL素子が得られる。

実施例

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

全可視光線透過率92.5%、ヘイズ値0.75%、厚さ100μmの樹脂基板を平行平板型プラズマCVD装置に装着し、下記の条件でプラズマCVDを6分間行い、前記樹脂基板上に、厚さが2μmの透明カバー膜を形成した。

パーフルオロシクロペンテン流量 15cm³/min (標準状態)

ガス圧力 13Pa

R F 出力 (周波数13.53MHz) 200W

基板温度 25±3°C

得られたカバー膜にはクラックやボイドの発生はみられなかった。また、カバー膜が形成された樹脂基板について、全可視光線（波長400～800nmの光）透過率を、UV/VIS/NIRスペクトロメーター【JASCO社製「V-570」】で測定したところ、400～800nmのいずれの波長においても85%以上の透過率を示し、平均透過率で92.1%であった。さらに、濁度計【日本電色工業社製】により測定した濁度（ヘイズ値）は0.77%であった。

比較例1

実施例1において、プラズマCVDの条件を、ガス圧力を1.3Pa、RF出力（周波数13.53MHz）を400Wに変更した以外は、実施例1と同様にして、
10 樹脂基板上に厚さ2μmのカバー膜を形成した。その結果、全可視光線での透過率は8～30%の範囲であり、平均透過率は23.28%、ヘイズ値は76.10%であった。

実施例2

（1）有機EL素子の発光体部の形成

15 Fig. 3は、本実施例で用いた有機EL素子用基板の部分断面図であって、該基板は、表面にパターニングされたクロム電極層12を有する25×75×1.1mmサイズのガラス板11上に、厚さ1.0μmの遮光膜13を介して、膜厚3.5μmの逆テープ型樹脂隔壁層14が設けられた構造を有している。

この有機EL素子用基板を用い、市販の蒸着装置【日本真空技術(株)製】の基板ホルダーに固定すると共に、モリブデン製抵抗加熱ポートにN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略記する)200mgを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下、DPVBiと略記する)200mgを入れたのち、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

25 次いで、TPD入りのポートを215～220℃まで加熱し、TPDを蒸発速度0.1～0.3nm/秒で蒸着させて、膜厚60nmの正孔注入輸送層を形成した。この際の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、DPVBi入りのポートを240℃まで加熱し、DPVBiを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で上記正孔注入輸送層上に蒸着させ、膜厚40nmの発光層を形成した。この際の基板温

度も室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、Al_{q3}と略記する）200mgを入れ、また別のモリブデン製ポートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらにタンクステン製バスケットに銀ワイヤー500mgを入れて、これらのポートを真空槽に装着した。

次に、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Al_{q3}入りのポートを230°Cまで加熱し、Al_{q3}を蒸着速度0.01~0.03nm/秒で上記発光層上に蒸着させて、膜厚20nmの電子注入層を形成した。さらに、銀を蒸着速度0.01nm/秒で上記電子注入層上に蒸着させると同時に、マグネシウムを蒸着速度0.14nm/秒で上記電子注入層上に蒸着させ、マグネシウムと銀との混合金属からなる膜厚10nmの電子注入金属層を形成した。

最後に、これを別の真空槽に移し、同じマスクを通して、DCスパッタリングにより、電子注入金属層上に、膜厚200nmのIn-Zn-O系の非晶質透明導電層を形成した。なお、DCスパッタリング条件は、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（体積比1000:5）を用い、圧力0.3Pa、DC出力40Wであった。

このようにして、電子注入金属層及び非晶質透明導電層から構成された透明電極層（陰極）を形成することにより、有機EL素子の発光体部を形成した。

20 (2) 有機EL素子の作製

基板として、上記（1）で得られた表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、実施例1と同様にして、透明電極層（陰極）上に、厚さ2μmのカバー膜を形成した。このカバー膜はクラックやボイドの発生がなく、極めてち密で均質なものであった。

25 このようにして、封止された有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

上記（2）で得られた封止された有機EL素子を、40°C、90%RHの環境下で10,000時間放置する試験を行った。放置試験前及び放置試験後の素子それぞれに、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として直流電圧を印加したところ、放置

試験後も、放置試験前と同様に、明所にて 5 V から陰極側より青色発光が確認でき、視認性が極めて良好であり、また、発光面にはダークスポットは見られず、均一発光であった。すなわち、上記放置試験により、該有機EL素子はほとんど損傷を受けていないことが分かった。

5 比較例 2

(1) 有機EL素子の発光体部の形成

実施例 2 (1) と全く同様にして有機EL素子の発光体部を形成させた。

(2) 有機EL素子の作製

基板として、上記 (1) で得られた表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、比較例 1 と同様にして、透明電極層（陰極）上に、厚さ 2 μ m のカバー膜を形成し、封止された有機EL素子を作製した。

(3) 有機EL素子の評価

上記 (2) で得られた封止された有機EL素子に、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として、実施例 2 と同様に直流電圧を印加したところ、陰極側からぼんやりと青色発光が確認できる程度で、視認性は実施例 2 に比べて著しく悪かった。

産業上の利用可能性

本発明の有機EL素子用カバー膜は、パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる透明性に優れるものであって、周囲の酸素や水分による有機EL素子の劣化を抑制して、該素子の発光機能を効果的に發揮させると共に、陰極側からの発光の取出し、及び素子の小型化や薄型化にも対応することができる。

請求の範囲

1. パーフルオロオレフィンの分解重合物からなる、400～800 nmの波長域における光の平均透過率が70%以上である有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜。
5
2. パーフルオロオレフィンがパーフルオロシクロオレフィンである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜。
3. 基板上に、少なくとも電極層（陽極）、発光体層、透明電極層（陰極）及び請求項1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用カバー膜が順次積層されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。
10
4. 発光が主として陰極（透明電極層）側から放出される請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
5. 基板上に少なくとも電極層、発光体層及び透明電極層が順次積層されてなる積層体上に、パーフルオロオレフィンを主体とする原料ガスを用い、出力10～300
15 W、ガス圧力30 Pa以下の条件で、化学的気相蒸着（CVD）法により、パーフルオロオレフィンの分解重合物を蒸着してカバー膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

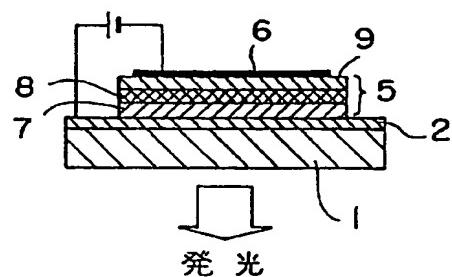


Fig. 1

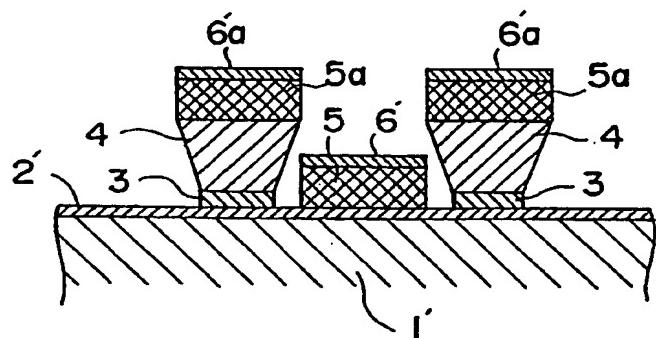


Fig. 2

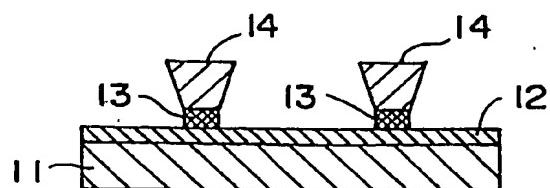


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05B33/04, G05B33/10, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-169567 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 July, 1995 (04.07.95), Claim 1; page 5, column 8, lines 37 to 41; page 9, column 16, line 46 to page 10, column 18, line 15; Fig. 1 (Family: none)	1-5
Y	WO 99/28963 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 June, 1999 (10.06.99), Full text & TW 425630 A	1-5
Y	JP 10-223372 A (Sony Corp.), 21 August, 1998 (21.08.98), Page 5, lines 3 to 10; Fig. 1 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 March, 2003 (06.03.03)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2003 (18.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/01202

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2002-56971 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 February, 2002 (22.02.02), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H05B33/04, H05B33/10, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-169567 A (出光興産株式会社) 1995. 07. 04, 請求項1, 第5頁第8欄37行-41行, 第9頁第16欄46行-第10頁第18欄15行, 第1図 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 99/28963 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 06. 10, 全文 & TW 425630 A	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の發行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 03. 03	国際調査報告の発送日 18.03.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 今関 雅子 電話番号 03-3581-1101 内線 3371 3 X 9529

C(続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-223372 A (ソニー株式会社) 1998. 08. 21, 第5頁3行-10行, 第1図 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2002-56971 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 02. 22 (ファミリーなし)	1-5